

Arsenadsorbierende Ionenaustauscher

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltiger Carboxylgruppen-tragender Ionenaustauscher, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man

- a) einen perlförmigen Carboxylgruppen-haltigen Ionenaustauscher in wässriger Suspension mit Eisen-(III)-Salzen in Kontakt bringt oder
- a') ein aminomethyliertes, vernetztes Polystyrol Perlpolymerisat in wässriger Suspension mit Eisen-(III)-Salzen und mit Chloressigsäure in Kontakt bringt und
- b) die aus den Stufen a) oder a') erhaltenen Suspensionen durch Zugabe von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden auf pH-Werte im Bereich von 3 bis 14 einstellt und nach bekannten Methoden die erhaltenen Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-enthaltenden Ionenaustauscher isoliert.

Die Anforderungen an die Reinheit von Trinkwasser haben in den letzten Jahrzehnten deutlich zugenommen. Gesundheitsbehörden zahlreicher Länder haben Grenzwerte für Schwermetallkonzentrationen in Wässern erarbeitet. Dies betrifft auch Arsen.

Unter bestimmten Bedingungen können Arsenverbindungen aus Gesteinen ausgelaugt werden und damit ins Grundwasser gelangen. In natürlichen Gewässern kommt Arsen als oxidische Verbindung mit drei- und fünfwertigem Arsen vor. Dabei zeigt sich, dass bei den in natürlichen Gewässern vorherrschenden pH-Werten hauptsächlich die Spezies H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} auftreten.

Leicht resorbierbare As-Verbindungen sind hoch toxisch und krebserregend.

In vielen Regionen der USA, Indien, Bangladesch, China sowie in Südamerika kommen zum Teil sehr hohe Konzentrationen im Grundwasser vor.

Zahlreiche medizinische Studien belegen nun, dass sich bei Menschen, die über eine lange Zeit solchen Belastungen ausgesetzt sind, infolge chronischer Arsenvergiftung krankhafte Hautveränderungen (Hyperkeratosen) und verschiedene Tumorarten entwickeln können.

Aufgrund medizinischer Studien empfahl die Weltgesundheitsorganisation WHO 1992, weltweit einen Grenzwert für Arsen im Trinkwasser von 10 $\mu\text{g/L}$ einzuführen.

In vielen Staaten Europas und in den USA wird dieser Wert noch immer überschritten. In Deutschland werden seit 1996 10 µg/L eingehalten, in Ländern der EU gilt der Grenzwert von 10 µg/L ab 2003, in den USA ab 2006.

Ionenaustauscher werden in vielfältiger Weise zur Reinigung von Rohwässern, Abwässern und wässrigen Prozessströmen eingesetzt. Sie sind besonders wirksam bei der Enthärtung und Entsalzung. Chelatharze werden in der Hydrometallurgie bevorzugt zur Adsorption von Metall-, insbesondere Schwermetall- oder Edelmetallionen sowie deren Verbindungen aus wässrigen Lösungen oder organischen Medien eingesetzt.

Sie zeigen aber nicht für alle Ionen die gewünschte und notwendige Selektivität. Insbesondere Arsenationen können mit Ionenaustauschern/Chelatharzen nicht in ausreichendem Maße entfernt werden.

I. Rau et al, Reactive & Functional Polymers 54, (2003) 85-94 beschreiben die Entfernung von Arsenationen mit Chelatharzen mit Iminodiessigsäuregruppen, die mit Eisen(III)Ionen belegt (chelatisiert) wurden. Bei ihrer Herstellung wird das Chelatharz mit Iminodiessigsäuregruppen in der Säureform mit Eisen(III)Ionen belegt (chelatisiert). Die Ausbildung einer für Arsen hochspezifischen Eisenoxid/ Eisenoxihydroxidphase erfolgt hierbei nicht, da bei der Belegung mit Fe(III)-Ionen darauf geachtet wird, den pH-Wert von 2 nicht zu überschreiten (dieselbe Schrift, Seite 87).

Daher ist auch dieser Adsorber nicht in der Lage Arsenionen bis auf die notwendigen Restmengen aus wässrigen Lösungen zu entfernen.

Es besteht daher ein Bedarf nach neuen für Arsenionen hochspezifischen Ionenaustauschern bzw. Adsorbern in Perlform, die in Säulenverfahren einen niedrigeren Druckverlust, keinen Abrieb, eine hohe mechanische und osmotische Stabilität, sowie einen deutlich niedrigeren Druckverlust als die Ionenaustauscher gemäß dem Stand der Technik aufweisen und zudem neben Arsen auch weitere Schwermetalle adsorbieren können.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist nun, ein Ionenaustauscherharz für die Entfernung von Schadstoffen, bevorzugt Schwermetallen, insbesondere Arsen aus Flüssigkeiten, bevorzugt wässrigen Medien oder Gasen bereitzustellen, sowie die Bereitstellung eines Verfahrens zu dessen Herstellung.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltiger Carboxylgruppen-tragender Ionenaustauscher gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man

- a) einen perlformigen Carboxylgruppen-haltigen Ionenaustauscher in wässriger Suspension mit Eisen(III)-Salzen in Kontakt bringt oder
- a') ein aminomethyliertes, vernetztes Polystyrol Perlpolymerisat in wässriger Suspension mit Eisen-(III)-Salzen und mit Chloressigsäure in Kontakt bringt und
- b) die aus den Stufen a) oder a') erhaltenen Suspensionen durch Zugabe von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden auf pH-Werte im Bereich von 3 bis 14 einstellt und nach bekannten Methoden die erhaltenen Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-enthaltenden Ionenaustauscher isoliert.

Im Falle der perlformigen Carboxylgruppen-haltigen Ionenaustauscher können die Schritte a) und b) gegebenenfalls mehrmals hintereinander durchgeführt werden. Alternativ zum Eisen-(III)-Salz können auch Eisen-(II)-Salze eingesetzt werden, die durch bekannte Oxidationsverfahren im Reaktionsmedium ganz oder teilweise zu Eisen-III-Salzen oxidiert werden.

Die erhaltenen Perlpolymerisate sind braun gefärbt und zeichnen sich im Gegensatz zum oben genannten Stand der Technik durch die Ausbildung einer für die Adsorption von Schwermetallen, bevorzugt Arsen, hochspezifischen Eisenoxid-/Eisenoxihydroxidphase aus.

Erfindungsgemäß können heterodisperse oder monodisperse Carboxylgruppen-haltige Ionenaustauscher bzw. heterodisperse oder monodisperse aminomethylierte Polystyrol-Perlpolymerisate eingesetzt werden.

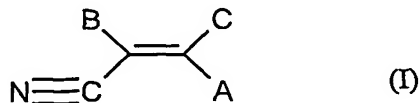
Als monodisperse Ionenaustauscher werden in der vorliegenden Anmeldung perlformige Harze bezeichnet, bei denen mindestens 90 Volumen- oder Massen-% der Teilchen einen Durchmesser besitzen, der in dem Intervall mit der Breite von ± 10 % des häufigsten Durchmessers um den häufigsten Durchmesser herum liegt.

Zum Beispiel bei Harzkügelchen mit häufigstem Durchmesser von 0,5 mm liegen mindestens 90-Volumen- oder Massen-% in einem Größenintervall zwischen 0,45 mm und 0,55 mm, bei einem Harzkügelchen mit häufigstem Durchmesser von 0,7 mm liegen mindestens 90 Volumen- oder Massen-% in einem Größenintervall zwischen 0,77 mm und 0,63 mm.

Als Carboxylgruppen-haltige Ionenaustauscher für den Verfahrensschritt a) sind schwach saure Ionenaustauscher auf der Basis vernetzter Poly(meth)acrylsäure geeignet. Zur Herstellung derselben werden vernetzte (Meth)acrylsäureester und (Meth)acrylnitril eingesetzt.

Als (Meth)acrylsäureester werden ungesättigte aliphatische (Meth)acrylsäureester, insbesondere Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester und Methylmethacrylat eingesetzt. Als (Meth)acrylnitril werden ungesättigte aliphatische Nitrile der Formel (I) eingesetzt.

Ungesättigte, aliphatische Nitrile sind charakterisiert durch die allgemeine Formel (I),



worin

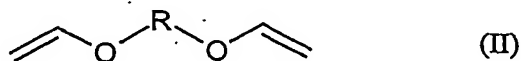
A, B und C jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl oder Halogen stehen.

Alkyl bedeutet im Sinne der vorliegenden Erfindung geradkettige oder verzweigte Alkylreste mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Halogen bedeutet im Sinne der vorliegenden Erfindung Chlor, Fluor und Brom.

Bevorzugte Nitrile im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Acryl- oder Methacrylnitril, besonders bevorzugt wird Acrylnitril eingesetzt.

Als Vernetzter werden Divinylgruppen-tragende aliphatische oder aromatische Verbindungen eingesetzt. Dazu gehören Divinylbenzol, Hexadien 1.5, Octadien 1.7, 2,5-Dimethyl-1,5-hexadien sowie Divinylether.

Geeignete Divinylether sind Verbindungen der allgemeinen Formel (II),



worin

R für einen Rest der Reihe C_nH_{2n} , $(\text{C}_m\text{H}_{2m}-\text{O})_p$, C_mH_{2m} oder $\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2$ steht und $n \geq 2$, $m = 2$ bis 8 und $p \geq 1$ bedeuten.

Geeignete Polyvinylether im Falle $n > 2$ sind Trivinylether von Glycerin, Trimethylolpropan oder Tetravinylether des Pentaerythrits.

Bevorzugt werden Divinylether von Ethylenglykol, Di-, Tetra- oder Polyethylenglykol, Butandiol oder Poly-THF oder die entsprechenden Tri- oder Tetravinylether eingesetzt. Besonders bevorzugt

sind die Divinylether von Butandiol und Diethylenglykol wie sie in der EP-A 11 10 608 beschrieben sind.

Die Umsetzung (Verseifung) der Acrylgruppen-haltigen Perlpolymerisate kann mit Säuren oder Laugen erfolgen.

Beschreibungen zur Herstellung schwachsaurer Ionenaustauscher werden in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie (Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry), 5. Auflage Band 14, Seite 393 ff; US-A 2,885,371, DDR Patent 79,584, US-A 3427262 und EP-A 11 10 608 gegeben.

Ferner können im Verfahrensschritt a) Carboxylgruppen-haltige Chelationenaustauscher eingesetzt werden, die Aminoessigsäure und/oder Iminodiessigsäuregruppen enthalten. Chelatharze mit Essigsäuregruppen werden bevorzugt durch Funktionalisierung von vernetzten Styrol/Divinylbenzol Perlpolymerisaten hergestellt.

In der EP-A 0 980 711 und der EP-A 1 078 690 wird die Umsetzung vernetzter heterodisperser bzw. monodisperser vernetzter Perlpolymerisate auf Basis von Styrol/Divinylbenzol nach dem Phthalimidverfahren zu Chelatharzen mit Essigsäuregruppen beschrieben. Der Inhalt beider Schriften wird von der vorliegenden Anmeldung mit umfaßt.

Alternativ wird in der US-4 444 961 beispielsweise eine Umsetzung vernetzter, makroporöser Perlpolymerisate nach dem Chlormethylierungsverfahren zu chlormethyliertem Perlpolymerisat und die anschließende Umsetzung mit Iminodiessigsäure zu Chelatharzen mit Essigsäuregruppen beschrieben, deren Inhalt von der vorliegenden Anmeldung mit umfaßt wird.

Erfindungsgemäß werden bevorzugt makroporöse Ionenaustauscher eingesetzt.

Die Ausbildung makroporöser Perlpolymerisate kann beispielsweise durch Zusatz von Inertmaterialien (Porogene) zu der Monomermischung bei der Polymerisation erfolgen. Als solche sind vor allem organische Substanzen geeignet, die sich im Monomeren lösen, das Polymerisat aber schlecht lösen bzw. quellen (Fällmittel für Polymere) beispielsweise aliphatische Kohlenwasserstoffe (Farbenfabriken Bayer DBP 1045102, 1957; DBP 1113570, 1957).

Ein für den Verfahrensschritt a') geeignetes aminomethyliertes, vernetztes Polystyrol-Perlpolymerisat kann beispielsweise wie folgt hergestellt werden: Zunächst wird das Amidomethylierungsreagens hergestellt. Dazu wird beispielsweise Phthalimid oder ein Phthalimiderivat in einem Lösungsmittel gelöst und mit Formalin versetzt. Anschließend wird unter Wasserabspaltung hieraus ein Bis-(Phthalimido)methylether gebildet. Der Bis-(Phthalimido)methylether

kann gegebenenfalls zum Phthalimidoester umgesetzt werden. Bevorzugte Phthalimidderivate sind Phthalimid selber oder substituierte Phthalimide, beispielsweise Methylphthalimid.

Als Lösungsmittel kommen inerte Lösungsmittel zum Einsatz, die geeignet sind, das Polymer zu quellen, bevorzugt chlorierte Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt Dichlorethan oder Methylenchlorid. Weitere Einzelheiten sind der EP-A 0 980 711 und der EP-A 10 78 690 zu entnehmen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Perlpolymerisat mit Phthalimidderivaten kondensiert. Als Katalysator wird hierbei Oleum, Schwefelsäure oder Schwefeltrioxid eingesetzt.

Die Abspaltung des Phthalsäurerestes und damit die Freilegung der Aminomethylgruppe erfolgt in diesem Fall durch Behandeln des phthalimidomethylierten vernetzten Perlpolymerisates mit wässrigen oder alkoholischen Lösungen eines Alkalihydroxids, wie Natriumhydroxid oder Kaliumhydroxid bei Temperaturen zwischen 100 und 250°C, vorzugsweise 120-190°C. Die Konzentration der Natronlauge liegt im Bereich von 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 40 Gew.-%. Dieses Verfahren ermöglicht die Herstellung aminoalkylgruppenhaltiger vernetzter Perlpolymerisate mit einer Substitution der aromatischen Kerne größer 1.

Das dabei entstehende aminomethylierte Perlpolymerisat kann mit vollentsalztem Wasser alkalifrei gewaschen werden.

Als Eisen-(III)-Salze im Verfahrensschritt a) oder a') können alle löslichen Eisen-(III)-Salze eingesetzt werden, insbesondere werden Eisen-(III)-chlorid, -sulfat, -nitrat eingesetzt.

Als Eisen-(II)-Salze können alle löslichen Eisen-(II)-Salze eingesetzt werden, insbesondere werden Eisen-(II)-chlorid, -sulfat, -nitrat eingesetzt. Bevorzugt erfolgt die Oxidation der Eisen-(II)-Salze in der Suspension im Verfahrensschritt a) oder a') durch Luft.

Die Eisen-(II)-Salze bzw. Eisen-(III)-Salze können in Substanz oder als wässrige Lösungen eingesetzt werden.

Die Konzentration der Eisensalze in wässriger Lösung ist frei wählbar. Bevorzugt werden Lösungen mit Eisensalzgehalten von 10 bis 20 Gew.-% eingesetzt.

Die Dosierung der wässrigen Eisensalzlösung ist zeitlich unkritisch. Sie kann in Abhängigkeit von den technischen Gegebenheiten so zügig wie möglich erfolgen.

Pro Mol eingesetztem Eisensalz werden 0,1 bis 2 Mol , bevorzugt 0,5 bis 1,3 Mol Alkali- oder Erdalkalihydroxide eingesetzt.

Pro Mol Carboxylgruppe im Ionenaustauscher werden 0,1 bis 1,5 Mol, bevorzugt 0,3 bis 0,8 Mol Eisensalz eingesetzt.

Im Verfahrensschritt a') werden in wässriger Suspension aminomethylierte, vernetzte Perl-polymerisate mit Eisen-(III)-Ionen beladen und zusätzlich mit Chloressigsäure in alkalischem Mileu zu einem Perlpolymerisat umgesetzt, das sowohl chelatisierende Iminoessigsäuregruppen als auch Eisenoxid/Eisenhydroxid enthält.

Pro Mol Aminomethylgruppen in dem aminomethylierten Ionenaustauscher werden 2 bis 3 Mol Chloressigsäure, bevorzugt 2 bis 2,5 Mol Chloressigsäure eingesetzt.

Die Dosierung der Chloressigsäure, bevorzugt Monochloressigsäure, erfolgt über einen Zeitraum von 2 bis 6 Stunden, bevorzugt 3 bis 5 Stunden. Chloressigsäure wird bei Temperaturen zwischen 60 und 100°C dosiert, bevorzugt bei Temperaturen zwischen 75 und 95°C.

Die aus den Verfahrensschritten a) bzw. a') erhaltenen Suspensionen weisen einen pH-Wert von <3 auf.

Die Einstellung des pH-Wertes im Verfahrensschritt b) erfolgt mittels Alkali- oder Erdalkalihydroxiden; insbesondere Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid oder Calciumhydroxid.

Der pH-Wert Bereich, in dem die Bildung von Eisenoxid/Eisenoxihydroxidgruppen erfolgt, liegt im Bereich zwischen 3 und 14, bevorzugt 3 und 8, besonders bevorzugt zwischen 4 und 7.

Pro Mol eingesetztem Eisensalz werden 0,1 bis 2 Mol, bevorzugt 0,5 bis 1,3 Mol Alkali- oder Erdalkalihydroxid eingesetzt.

Die genannten Stoffe werden bevorzugt als wässrige Lösungen eingesetzt.

Die Konzentration der wässrigen Alkalihydroxid- bzw. Erdalkalihydroxid- Lösungen kann bis zu 50 Gew.-% betragen. Bevorzugt werden wässrige Lösungen mit einer Alkalihydroxid- bzw. Erdalkalihydroxid- Konzentration im Bereich 10 bis 20 Gew.-% eingesetzt.

Die Geschwindigkeit der Dosierung der wässrigen Lösungen an Alkali- bzw. Erdalkalihydroxid ist abhängig von der Höhe des gewünschten pH-Wertes und der technischen Gegebenheiten. Beispielsweise werden 60 Minuten hierzu benötigt.

Nach Erreichen des gewünschten pH-Wertes wird 0,1 bis 10 Stunden, bevorzugt 1 bis 4 Stunden nachgerührt.

Die Dosierung der wässrigen Lösungen an Alkali- bzw. Erdalkalihydroxid erfolgt bei Temperaturen zwischen 15 und 95°C, bevorzugt bei 20 bis 50°C.

Pro Milliliter Carboxylgruppen- bzw. Aminomethylgruppen-tragendes Ionenaustauscherharz werden 0,5 bis 3 ml entionisiertes Wasser eingesetzt, um eine gute Rührfähigkeit des Harzes zu erreichen.

Ohne für die vorliegende Anmeldung einen Mechanismus vorzuschlagen, werden im Verfahrensschritt b) wahrscheinlich durch die pH-Wert-Änderung in den Poren der Ionenaustauscherharze FeOOH-Verbindungen gebildet, die an der Oberfläche frei zugängliche OH-Gruppen tragen. Die Arsenentfernung erfolgt dann wahrscheinlich über einen Austausch OH^- gegen HAsO_4^{2-} bzw. H_2AsO_4^- unter Ausbildung einer AsO-Fe-Bindung.

Gleichermaßen zum Ionenaustausch befähigt sind auch zu HAsO_4^{2-} bzw. H_2AsO_4^- isostrukturelle Ionen wie z. B. H_2PO_4^- , VO-, MoO-, WO-, SbO-Anionen.

Erfindungsgemäß wird bevorzugt NaOH oder KOH als Base eingesetzt. Es kann aber auch jede andere Base verwendet werden, die zur Ausbildung von FeOH-Gruppen führt, wie beispielsweise NH_4OH , Na_2CO_3 , CaO, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ usw.

Isolieren im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet ein Abtrennen des Ionenaustauschers aus der wässrigen Suspension und dessen Reinigung. Die Abtrennung erfolgt nach den für den Fachmann bekannten Maßnahmen wie Dekantieren, Zentrifugieren, Filtrieren. Die Reinigung erfolgt durch Waschen mit beispielsweise entionisiertem Wasser und kann eine Klassierung zur Abtrennung von Feinanteilen bzw. Grobanteilen beinhalten. Gegebenenfalls kann der erhaltene Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-enthaltende Ionenaustauscher getrocknet werden, bevorzugt durch reduzierten Druck und/oder besonders bevorzugt bei Temperaturen zwischen 20°C und 180°C.

Die vorliegende Erfindung betrifft aber auch die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Produkte, nämlich Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltige Carboxylgruppen-tragende Ionenaustauscher erhältlich durch in Kontakt bringen

- a) eines perlformigen Carboxylgruppen-haltigen Ionenaustauschers in wässriger Suspension mit Eisen-(III)-Salzen oder

- a') eines aminomethylierten, vernetzten Polystyrol Perlpolymerisates in wässriger Suspension mit Eisen-(III)-Salzen und mit Chloressigsäure und
- b) Zugabe von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden zu den aus den Stufen a) oder a') erhaltenen Suspensionen und Einstellen eines pH-Wertes im Bereich von 3 bis 14 sowie Isolierung der erhaltenen Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltigen Ionenaustauscher nach bekannten Methoden.

Überraschenderweise adsorbieren die erfindungsgemäßen Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltigen Ionenaustauscher nicht nur Arsen in seinen verschiedensten Formen sondern zusätzlich Schwermetalle wie beispielsweise Kobalt, Nickel, Blei, Zink, Cadmium, Kupfer.

Die erfindungsgemäßen Eisenoxid/ Eisenoxihydroxid-haltigen Ionenaustauscher können zur Reinigung von Trinkwasser von Abwasserströmen der chemischen Industrie sowie von Müllverbrennungsanlagen verwendet werden. Eine weitere Anwendung der erfindungsgemäßen Ionenaustauscher stellt die Reinigung von Sickerwässern aus Deponien dar.

Die erfindungsgemäßen Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltigen Ionenaustauscher werden bevorzugt in für ihre Aufgaben geeigneten Vorrichtungen eingesetzt.

Die Erfindung betrifft deshalb auch von einer zu behandelnden Flüssigkeit durchströmbare Vorrichtungen, bevorzugt Filtrationseinheiten, besonders bevorzugt Adsorptionsbehälter, insbesondere Filteradsorptionsbehälter, enthaltend Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltige Ionenaustauscher, erhältlich nach dem in dieser Anmeldung beschriebenen Verfahren, zur Entfernung von Schwermetallen, insbesondere Arsen, aus wässrigen Medien, bevorzugt Trinkwasser oder Gasen verwendet werden. Die Vorrichtungen können z.B. im Haushalt an die Sanitär- und Trinkwasserversorgung angeschlossen werden.

Erfindungsgemäß können die Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltigen Ionenaustauscher in Kombination mit weiteren Adsorbentien, wie beispielsweise Aktivkohle, eingesetzt werden. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind deshalb auch von einer zu behandelnden Flüssigkeit durchströmbare Vorrichtungen, die neben Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltigen Ionenaustauschern weitere Adsorbentien enthalten.

Zur Messung der Adsorption von Arsen(III) und Arsen(V) werden in einer 5L PE-Flasche (L= Liter) über einen bestimmten Zeitraum 3L einer wässrigen Lösung von NaAsO_2 oder Na_2HAsO_4 mit der jeweils angegebenen Konzentration von ca. 2-3 mg/L Arsen mit 3 g der zu untersuchenden Probe behandelt und dabei die Flasche auf rotierenden Walzen in Bewegung

versetzt. Die Adsorptionsgeschwindigkeit von As-Ionen auf Eisenhydroxid über einen bestimmten Zeitraum wird angegeben.

Beispiele**Beispiel 1**

- 1a) Herstellung des monodispersen, makroporösen Perlpolymerisates auf der Basis von Styrol, Divinylbenzol und Ethylstyrol

In einem 10L Glasreaktor werden 3000 g vollentsalztes Wasser vorgelegt und eine Lösung aus 10 g Gelatine, 16 g di-Natriumhydrogenphosphatdodekahydrat und 0,73 g Resorcin in 320 g entionisiertem Wasser hinzugefüllt und durchmischt. Die Mischung wird auf 25°C temperiert. Unter Rühren wird anschließend eine Mischung aus 3200 g von mikroverkapselten Monomertröpfchen mit enger Teilchengrößenverteilung aus 3,6 Gew.-% Divinylbenzol und 0,9 Gew.-% Ethylstyrol (eingesetzt als handelsübliches Isomerengemisch aus Divinylbenzol und Ethylstyrol mit 80 % Divinylbenzol), 0,5 Gew.-% Dibenzoylperoxid, 56,2 Gew.-% Styrol und 38,8 Gew.-% Isododekan (technisches Isomerengemisch mit hohem Anteil an Pentamethylheptan) gegeben, wobei die Mikrokapsel aus einem mit Formaldehyd gehärteten Komplexkoazervat aus Gelatine und einem Copolymer aus Acrylamid und Acrylsäure besteht, und 3200 g wässriger Phase mit einem pH-Wert von 12 zugesetzt. Die mittlere Teilchengröße der Monomertröpfchen beträgt 460 µm.

Der Ansatz wird unter Rühren durch Temperaturerhöhung nach einem Temperaturprogramm bei 25°C beginnend und bei 95°C endend auspolymerisiert. Der Ansatz wird abgekühlt, über ein 32 µm-Sieb gewaschen und anschließend im Vakuum bei 80°C getrocknet. Man erhält 1893 g eines kugelförmigen Polymerisates mit einer mittleren Teilchengröße von 440 µm, enger Teilchengrößenverteilung und glatter Oberfläche.

Das Polymerisat ist in der Aufsicht kreidig weiß und weist eine Schüttdichte von ca. 370 g/l auf.

Beispiel 1a'

- 1a') Herstellung des monodispersen, makroporösen Perlpolymerisates auf der Basis von Styrol, Divinylbenzol und Ethylstyrol

In einem 10L Glasreaktor werden 3000 g vollentsalztes Wasser vorgelegt und eine Lösung aus 10 g Gelatine, 16 g di-Natriumhydrogenphosphatdodekahydrat und 0,73 g Resorcin in 320 g entionisiertem Wasser hinzugefüllt und durchmischt. Die Mischung wird auf 25°C temperiert. Unter Rühren wird anschließend eine Mischung aus 3200 g von mikroverkapselten Monomertröpfchen mit enger Teilchengrößenverteilung aus 8,0 Gew.-% Divinylbenzol und 2,0 Gew.-% Ethylstyrol (eingesetzt als handelsübliches Isomerengemisch aus Divinylbenzol und

Ethylstyrol mit 80 % Divinylbenzol), 0,5 Gew.-% Dibenzoylperoxid, 52,0 Gew.-% Styrol und 37,5 Gew.-% Isododekan (technisches Isomerengemisch mit hohem Anteil an Pentamethylheptan) gegeben, wobei die Mikrokapsel aus einem mit Formaldehyd gehärteten Komplexkoazervat aus Gelatine und einem Copolymer aus Acrylamid und Acrylsäure besteht, und 3200 g wässriger Phase mit einem pH-Wert von 12 zugesetzt. Die mittlere Teilchengröße der Monomertröpfchen beträgt 460 µm.

Der Ansatz wird unter Rühren durch Temperaturerhöhung nach einem Temperaturprogramm bei 25°C beginnend und bei 95°C endend auspolymerisiert. Der Ansatz wird abgekühlt, über ein 32 µm-Sieb gewaschen und anschließend im Vakuum bei 80°C getrocknet. Man erhält 1893 g eines kugelförmigen Polymerisates mit einer mittleren Teilchengröße von 440 µm, enger Teilchengrößenverteilung und glatter Oberfläche.

Das Polymerisat ist in der Aufsicht kreidig weiß und weist eine Schüttdichte von ca. 370 g/l auf.

1b) Herstellung des amidomethylierten Perlpolymerisates

Bei Raumtemperatur werden 2373 g Dichlorethan, 705 g Phthalimid und 505 g 29,2 gew.-%iges Formalin vorgelegt. Der pH-Wert der Suspension wird mit Natronlauge auf 5,5 bis 6 eingestellt. Anschließend wird das Wasser destillativ entfernt. Dann werden 51,7 g Schwefelsäure zudosiert. Das entstehende Wasser wird destillativ entfernt. Der Ansatz wird abgekühlt. Bei 30°C werden 189 g 65 gew.-%iges Oleum und anschließend 371,4 g monodisperses Perlpolymerisat, hergestellt nach Verfahrensschritt 1a) oder 1a') eindosiert. Die Suspension wird auf 70°C erhitzt und weitere 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Die Reaktionsbrühe wird abgezogen, entionisiertes Wasser wird hinzudosiert und Restmengen an Dichlorethan werden destillativ entfernt.

Ausbeute an amidomethyliertem Perlpolymerisat : 2140 ml

Elementaranalytische Zusammensetzung:

Kohlenstoff: 75,3 Gew.-%;

Wasserstoff: 4,9 Gew.-%;

Stickstoff: 5,8 Gew.-%;

Rest: Sauerstoff.

1c) Herstellung des aminomethylierten Perlpolymerisates

Zu 2100 ml amidomethyliertem Perlpolymerisat werden 1019 g 45 gew.-%ige Natronlauge und 406 ml vollentsalztes Wasser bei Raumtemperatur zudosiert. Die Suspension wird auf 180°C erhitzt und 6 Stunden bei dieser Temperatur gerührt.

Das erhaltene Perlpolymerisat wird mit vollentsalztem Wasser gewaschen.

Ausbeute an aminomethyliertem Perlpolymerisat : 1770 ml

Als Gesamtausbeute – hochgerechnet – ergeben sich 1804 ml

Elementaranalytische Zusammensetzung : Stickstoff : 11,75 Gew.-%

Aus der elementaranalytischen Zusammensetzung des aminomethylierten Perlpolymerisates lässt sich errechnen, dass im statistischen Mittel pro aromatischem Kern - herrührend aus den Styrol und Divinylbenzoleinheiten - 1,17 Wasserstoffatome durch Aminomethylgruppen substituiert wurden.

1d) Herstellung des Ionenaustauschers mit chelatisierenden Iminodiessigsäuregruppen

Zu 1890 ml vollentsalztem Wasser werden bei Raumtemperatur 1180 ml aminomethyliertes Perlpolymerisat aus Beispiel 1c) dosiert. Zu dieser Suspension werden 729,2 g Natriumsalz der Monochloressigsäure dosiert. Es wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird der pH-Wert der Suspension mit 20 gew.-%iger Natronlauge auf pH 10 eingestellt. In 2 Stunden wird die Suspension auf 80°C erhitzt. Anschließend wird weitere 10 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Während dieser Zeit wird der pH bei 10 durch kontrollierte Natronlaugezugabe gehalten.

Danach wird die Suspension abgekühlt. Das Harz wird mit vollentsalztem Wasser chloridfrei gewaschen.

Ausbeute: 2190 ml

Totalkapazität des Harzes: 2,39 mol/l Harz

Beispiel 2

Herstellung eines mit Eisenoxid/Eisenoxihydroxid beladenen Chelatharzes vom Iminodiessigsäuretyp

400 ml des nach Beispiel 1 hergestellten Chelatharzes mit Iminodiessigsäuregruppen werden mit 750 ml wässriger Eisen-(III)-chloridlösung, die 103,5 g Eisen-(III)-chlorid pro Liter enthält, und 750 ml entionisiertem Wasser versetzt und 2,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit 10 gew.-%iger Natronlauge ein pH Wert von 6 eingestellt und 2 h gehalten.

Danach wird der Ionenaustauscher über ein Sieb abfiltriert und mit entionisiertem Wasser gewaschen bis der Ablauf klar ist.

Harzausbeute : 380 ml

Der Fe-Gehalt der beladenen Ionenaustauscherkügelchen wurde titrimetrisch zu 14,4 % ermittelt.

Als kristalline Phase ist aus Pulverdiffraktogrammen α -FeOOH zu identifizieren.

13,1 g des Ionenaustauschers, wovon etwa 3,0 g auf FeOOH entfallen, wurden mit einer wässrigen Lösung von Na_2HAsO_4 in Kontakt gebracht und die Abnahme der As(V)-Konzentration mit der Zeit aufgenommen.

As(V)-Gehalte im Filtrat [$\mu\text{g/l}$] nach x min						
0 '	5 '	10 '	30 '	60 '	120 '	360 '
2700	2000	1800	1400	1100	630	120

Beispiel 3

Herstellung eines mit Eisenoxid/Eisenoxyhydroxid-haltigen schwachsauren Ionenaustauschers mit Carboxylgruppen

300 ml eines schwachsauren Ionenaustauschers mit Carboxylgruppen, hergestellt nach EP-A-11 10 608 werden mit 1500 ml wässriger Eisen-(III)-chloridlösung, die 103,5 g Eisen-(III)-chlorid pro Liter enthält, und mit 750 ml entionisiertem Wasser versetzt. Diese Mischung wird 2,5 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit 10 gew.-%iger Natronlauge ein pH Wert von 6 eingestellt und 120 Minuten gehalten.

Danach wird der Ionenaustauscher über ein Sieb abfiltriert und mit entionisiertem Wasser bis zur Neutralität gewaschen bzw. bis der Ablauf klar ist.

Harzausbeute : 240 ml

Gew.-% Eisen im Harz : 12,0

Als kristalline Phase ist aus Pulverdiffraktogrammen α -FeOOH zu identifizieren.

Beispiel 4

Herstellung eines Eisenoxid/Eisenoxyhydroxid-haltigen Chelatharzes vom Iminodiessigsäuretyp

500 ml eines nach Beispiel 1c hergestellten aminomethylierten Perlpolymerisats werden in 375 ml entionisiertes Wasser eingetragen. Dazu dosiert man 750 ml wässriger Eisen(III)chloridlösung, die 103,5 g Eisen(III)chlorid pro Liter enthält. Die Suspension wird auf 90°C erhitzt. Bei 90°C werden innerhalb von 4 Stunden 268 g Monochloressigsäure dosiert. Dabei wird der pH-Wert mit 50 gew.-%iger wässriger KOH Lösung auf pH 9,2 eingestellt. Nach beendeter Dosierung wird die Temperatur auf 95°C erhitzt; der pH-Wert wird auf 10,5 eingestellt und es wird weitere 6 Stunden bei 95°C und pH 10,5 gerührt.

Nach dem Abkühlen wird das Harz abfiltriert und mit entionisiertem Wasser neutral gewaschen.

Harzausbeute : 750 ml

Gew.-% Eisen im Harz : 1,2

Als kristalline Phase ist aus Pulverdiffraktogrammen α -FeOOH zu identifizieren.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltigen Carboxylgruppen-tragenden Ionenaustauschers, dadurch gekennzeichnet, dass man
 - a) einen perlförmigen Carboxylgruppen-haltigen Ionenaustauscher in wässriger Suspension mit Eisen-(III)-Salzen in Kontakt bringt oder
 - a') ein aminomethyliertes, vernetztes Polystyrol Perlpolymerisat in wässriger Suspension mit Eisen-(III)-Salzen und mit Chloressigsäure in Kontakt bringt und
 - b) die aus den Stufen a) oder a') erhaltenen Suspensionen durch Zugabe von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden auf pH-Werte im Bereich von 3 bis 14 einstellt und nach bekannten Methoden die erhaltenen Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-enthaltenden Ionenaustauscher isoliert.
2. Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltige Carboxylgruppen-tragende Ionenaustauscher erhält-lich durch in Kontakt bringen
 - a) eines perlförmigen Carboxylgruppen-haltigen Ionenaustauschers in wässriger Suspension mit Eisen-(III)-Salzen oder
 - a') eines aminomethylierten, vernetzten Polystyrol Perlpolymerisates in wässriger Suspension mit Eisen-(III)-Salzen und mit Chloressigsäure und
 - b) Zugabe von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden zu den aus den Stufen a) oder a') erhaltenen Suspensionenund Einstellen eines pH-Wertes im Bereich von 3 bis 14 sowie Isolierung der erhaltenen Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltigen Ionenaustauscher nach bekannten Methoden.
3. Verwendung der Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltigen Ionenaustauscher zur Adsorption von Schwermetallen; bevorzugt Arsen, Kobalt, Nickel, Blei, Zink, Cadmium, Kupfer.
4. Vorrichtungen, bevorzugt Filtrationseinheiten, enthaltend Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltige Ionenaustauscher gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass diese zur Ent-fernung von Schwermetallen, bevorzugt Arsen, aus wässrigen Medien oder Gasen eingesetzt werden.

5. Verwendung der Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltigen Ionenaustauscher gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass diese in Kombination mit weiteren Adsorbentien eingesetzt werden.
6. Vorrichtungen gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass diese neben den Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltigen Ionenaustauschern weitere Adsorbentien enthalten.
7. Verwendung der Vorrichtungen gemäß der Ansprüche 4 oder 6 in der Sanitär- und Trinkwasserversorgung.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

CT/EP2004/005877

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 B01J39/16 B01J45/00 B01J47/00 C02F1/28 C02F1/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C02F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199745 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A91, AN 1997-484610 XP002298870 & JP 09 225298 A (MIYOSHI YUSHI KK) 2 September 1997 (1997-09-02) abstract ----- -/--	1-4,7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 October 2004

Date of mailing of the international search report

27/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hilgenga, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

CT/EP2004/005877

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DO. Q. TRUNG: "Preconcentration of Arsenic Species in Environmental Waters by Solid Phase Extraction Using Metal-loaded Chelating Resins"</p> <p>ANALYTICAL SCIENCES, 'Online! vol. 17, 2001, pages 1219-1222, XP002297287</p> <p>Retrieved from the Internet: URL:http://wwwsoc.nii.ac.jp/jsac/analsci/I/CAS2001/pdfs/1200/1219_p2074.pdf 'retrieved on 2004-09-30! page 1220, left-hand column, line 13 - line 30 page 1219, left-hand column, paragraph 2</p> <p>-----</p>	1-4,7
A	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 198640 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D15, AN 1986-260866 XP002299016 & JP 61 187931 A (ASAHI CHEM IND CO LTD) 21 August 1986 (1986-08-21) abstract</p> <p>-----</p>	5,6
A	<p>T. GUENEGOU: "Elimination of arsenic traces contained in liquid effluents by chromatographic treatment"</p> <p>ANALUSIS, 'Online! vol. 26, 1998, pages 352-357, XP002297283</p> <p>Retrieved from the Internet: URL:http://www.edpsciences.org/articles/analusis/pdf/1998/09/s120998.pdf 'retrieved on 2004-09-30! page 353, left-hand column page 354, right-hand column</p> <p>-----</p>	1-7
A	<p>ILEANA RAU: "Arsenic (V) adsorption by immobilized iron mediation. Modeling of the adsorption process and influence of interfering anions"</p> <p>REACTIVE AND FUNCTIONAL POLYMERS, vol. 54, January 2003 (2003-01), pages 85-94, XP002297282 cited in the application page 87, right-hand column, paragraph 3</p> <p>-----</p>	1-7
A	<p>MATTHEW J. DE MARCO; A.K. SENGUPTA: "Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent"</p> <p>WATER RESEARCH, vol. 37, January 2003 (2003-01), pages 164-176, XP002298868 page 166</p> <p>-----</p>	1-7

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

CT/EP2004/005877

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	M. CHANDA: "Ligand exchange sorption of arsenate and arsenite anions by chelating resins in ferric ion form: II. Iminodiacetic chelating resin chelex 100" REACTIVE POLYMERS, vol. 8, 1988, pages 85-95, XP002298869 page 88	1-7
A	----- EDWARDS M ET AL: "ADSORPTIVE FILTRATION USING COATED SAND: A NEW APPROACH FOR TREATMENT OF METAL-BEARING WASTES" JOURNAL OF THE WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION. WASHINGTON, US, vol. 61, no. 9 / 10, 1 September 1989 (1989-09-01), pages 1523-1533, XP000173147 page 1523, right-hand column, last paragraph	1-7
A	----- WO 99/50182 A (ALCAN INTERNATIONAL LIMITED) 7 October 1999 (1999-10-07) page 3, line 12 - line 21 -----	1-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2004/005877

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See Supplemental Sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐

The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐

No protest accompanied the payment of additional search fees.

The International Searching Authority has determined that this international application contains multiple (groups of) inventions, namely

1. Claims 1(in part), 2 (in part), 3 (in part), 4 (in part), 5 (in part), 6 (in part), 7 (in part) insofar as they pertain to step a)

method of preparing an ion exchanger carrying carboxyl groups and containing iron oxide or iron oxyhydroxide characterized in that

a) a bead-form ion exchanger containing carboxyl groups is brought into contact with ferric salts in aqueous suspension,
b) the suspension obtained from step a) is set to pH values in the range of 3 to 14 through the addition of alkaline or alkaline earth hydroxides and the resulting ion exchanger containing iron oxide or iron oxyhydroxide is isolated using known methods;

iron oxide or iron oxyhydroxide- carrying, carboxyl group-containing ion exchangers produced by

a) bringing a bead-form carboxyl group-containing ion exchanger into contact with ferric salts in aqueous suspension,
b) adding alkaline or alkaline earth hydroxides to the suspension obtained from step a) and setting a pH value in the range of 3 to 14 as well as isolating the resulting iron oxide or iron oxyhydroxide-containing ion exchangers using known methods;

use of these iron oxide or iron oxyhydroxide-containing ion exchangers for adsorption of heavy metals, preferably arsenic, cobalt, nickel, lead, zinc, cadmium, copper;

apparatus, especially filtration units, containing these iron oxide or iron oxyhydroxide-containing ion exchangers for removing heavy metals, preferably arsenic, from aqueous media or gases;

use of apparatus with sanitation and drinking water supply.

1.1 Claims 1(in part), 2 (in part), 3 (in part), 4 (in part), 5 (in part),
6 (in part), 7 (in part) insofar as they pertain to step a')

method of preparing an ion exchanger carrying carboxyl groups and containing iron oxide or iron oxyhydroxide characterized in that

a') an aminoethylated, cross-linked polystyrene bead polymer is brought into contact with ferric salts and with chloroacetic acid in aqueous suspension

b) the suspension obtained from step a') is set to pH values in the range of 3 to 14 through the addition of alkaline or alkaline earth hydroxides and the resulting ion exchanger containing iron oxide or iron oxyhydroxide is isolated using known methods;

iron oxide or iron oxyhydroxide-carrying, carboxyl group-containing ion exchangers produced by

a) bringing a bead-form carboxyl group-containing ion exchanger into contact with ferric salts in aqueous suspension,

b) adding alkaline or alkaline earth hydroxides to the suspension obtained from step a') and setting a pH value in the range of 3 to 14 as well as isolating the resulting iron oxide or iron oxyhydroxide-containing ion exchangers using known methods;

use of these iron oxide or iron oxyhydroxide-containing ion exchangers for adsorption of heavy metals, preferably arsenic, cobalt, nickel, lead, zinc, cadmium, copper;

apparatus, especially filtration units, containing these iron oxide or iron oxyhydroxide-containing ion exchangers for removing heavy metals, preferably arsenic, from aqueous media or gases;

use of apparatus with sanitation and drinking water supply.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

CT/EP2004/005877

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 9225298	A	02-09-1997	NONE	
JP 61187931	A	21-08-1986	JP 1757004 C JP 4045213 B	23-04-1993 24-07-1992
WO 9950182	A	07-10-1999	AU 743349 B2 AU 3429399 A BR 9909332 A CA 2327087 A1 CN 1303353 T CZ 20003435 A3 EP 1070019 A1 WO 9950182 A1 HU 0102208 A2 JP 2002509801 T RU 2225251 C2 SK 14642000 A3 US 6599429 B1 ZA 200005116 A	24-01-2002 18-10-1999 12-12-2000 07-10-1999 11-07-2001 14-11-2001 24-01-2001 07-10-1999 28-10-2001 02-04-2002 10-03-2004 09-04-2001 29-07-2003 02-01-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

CT/EP2004/005877

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 B01J39/16 B01J45/00 B01J47/00 C02F1/28 C02F1/42

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C02F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199745 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A91, AN 1997-484610 XP002298870 & JP 09 225298 A (MIYOSHI YUSHI KK) 2. September 1997 (1997-09-02) Zusammenfassung</p> <p style="text-align: center;">----- -/-</p>	1-4, 7



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

4. Oktober 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

27/10/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hilgenga, K

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DO. Q. TRUNG: "Preconcentration of Arsenic Species in Environmental Waters by Solid Phase Extraction Using Metal-loaded Chelating Resins"</p> <p>ANALYTICAL SCIENCES, 'Online!</p> <p>Bd. 17, 2001, Seiten 1219-1222, XP002297287</p> <p>Gefunden im Internet:</p> <p>URL:http://wwwsoc.nii.ac.jp/jsac/analsci/I CAS2001/pdfs/1200/1219_p2074.pdf</p> <p>'gefunden am 2004-09-30!</p> <p>Seite 1220, linke Spalte, Zeile 13 - Zeile 30</p> <p>Seite 1219, linke Spalte, Absatz 2</p> <p>-----</p>	1-4,7
A	<p>DATABASE WPI</p> <p>Section Ch, Week 198640</p> <p>Derwent Publications Ltd., London, GB;</p> <p>Class D15, AN 1986-260866</p> <p>XP002299016</p> <p>& JP 61 187931 A (ASAHI CHEM IND CO LTD)</p> <p>21. August 1986 (1986-08-21)</p> <p>Zusammenfassung</p> <p>-----</p>	5,6
A	<p>T. GUENEGOU: "Elimination of arsenic traces contained in liquid effluents by chromatographic treatment"</p> <p>ANALUSIS, 'Online!</p> <p>Bd. 26, 1998, Seiten 352-357, XP002297283</p> <p>Gefunden im Internet:</p> <p>URL:http://www.edpsciences.org/articles/analusis/pdf/1998/09/s120998.pdf</p> <p>'gefunden am 2004-09-30!</p> <p>Seite 353, linke Spalte</p> <p>Seite 354, rechte Spalte</p> <p>-----</p>	1-7
A	<p>ILEANA RAU: "Arsenic (V) adsorption by immobilized iron mediation. Modeling of the adsorption process and influence of interfering anions"</p> <p>REACTIVE AND FUNCTIONAL POLYMERS,</p> <p>Bd. 54, Januar 2003 (2003-01), Seiten 85-94, XP002297282</p> <p>in der Anmeldung erwähnt</p> <p>Seite 87, rechte Spalte, Absatz 3</p> <p>-----</p>	1-7
A	<p>MATTHEW J. DE MARCO; A.K. SENGUPTA:</p> <p>"Arsenic removal using a polymeric/inorganic hybrid sorbent"</p> <p>WATER RESEARCH,</p> <p>Bd. 37, Januar 2003 (2003-01), Seiten 164-176, XP002298868</p> <p>Seite 166</p> <p>-----</p>	1-7

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	M. CHANDA: "Ligand exchange sorption of arsenate and arsenite anions by chelating resins in ferric ion form: II. Iminodiacetic chelating resin chelex 100" REACTIVE POLYMERS, Bd. 8, 1988, Seiten 85-95, XP002298869 Seite 88	1-7
A	EDWARDS M ET AL: "ADSORPTIVE FILTRATION USING COATED SAND: A NEW APPROACH FOR TREATMENT OF METAL-BEARING WASTES" JOURNAL OF THE WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION. WASHINGTON, US, Bd. 61, Nr. 9 / 10, 1. September 1989 (1989-09-01), Seiten 1523-1533, XP000173147 Seite 1523, rechte Spalte, letzter Absatz	1-7
A	WO 99/50182 A (ALCAN INTERNATIONAL LIMITED) 7. Oktober 1999 (1999-10-07) Seite 3, Zeile 12 - Zeile 21	1-7

Feld II Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:

1. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2. ☐ Ansprüche Nr.
weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3. ☐ Ansprüche Nr.
weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld III Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

siehe Zusatzblatt

1. ☐ Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2. ☒ Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3. ☐ Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. ☐ Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

- ☐ Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.
- ☐ Die Zahlung zusätzlicher Recherchegebühren erfolgte ohne Widerspruch.

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, dass diese internationale Anmeldung mehrere (Gruppen von) Erfindungen enthält, nämlich:

1. Ansprüche: 1(zum Teil),2(zum Teil),3(zum Teil),4(zum Teil),5(zum Teil),6(zum Teil),7(zum Teil) soweit diese Stufe a) betreffen

Verfahren zur Herstellung eines Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltigen Carboxylgruppentragenden Ionenaustauschers, dadurch gekennzeichnet, dass man a) einen perlformigen Carboxylgruppen-haltigen Ionenaustauscher in wässriger Suspension mit Eisen (III) Salzen in Kontakt bringt

b) die aus Stufe a) erhaltene Suspension durch Zugabe von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden auf pH- Werte im Bereich von 3 bis 14 einstellt und nach bekannten Methoden die erhaltenen Eisenoxid/Eisenoxyhydroxid-enthaltenden Ionenaustauscher isoliert.

Eisenoxid/Eisenoxihydroxyd-haltige Carboxylgruppen-tragende Ionenaustauscher erhältlich durch in Kontakt bringen

a) eines perlformigen Carboxylgruppen-haltigen Ionenaustauschers in wässriger Suspension mit Eisen-(III)-Salzen

b) Zugabe von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden zu der aus Stufe a) erhaltene Suspension und Einstellen eines pH-Wertes im Bereich von 3 bis 14 sowie Isolierung der erhaltenen Eisenoxid/Eisenoxyhydroxid-enthaltenden Ionenaustauscher nach bekannten Methoden.

Verwendung dieser Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltigen Ionenaustauscher zur Adsorption von Schwermetallen, bevorzugt Arsen, Kobalt, Nickel, Blei, Zink, Cadmium, Kupfer.

Vorrichtungen, bevorzugt Filtrationseinheiten, enthaltend dieses Eisenoxid/Eisenoxihydroxidhaltige Ionenaustauscher zur Entfernung von Schwermetallen, bevorzugt Arsen, aus wässrigen Medien oder Gasen.

Verwendung der Vorrichtungen in der Sanitär- und Trinkwasserversorgung

- 1.1. Ansprüche: 1(zum Teil),2(zum Teil),3(zum Teil),4(zum Teil),5(zum Teil),6(zum Teil),7(zum Teil) soweit diese Stufe a') betreffen

Verfahren zur Herstellung eines Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltigen Carboxylgruppentragenden Ionenaustauschers, dadurch gekennzeichnet, dass man a') ein aminomethyliertes, vernetztes Polystyrol Perlpolymerisat in wässriger Suspension in wässriger Suspension mit Eisen (III) Salzen und mit Chloressigsäure in Kontakt bringt

b) die aus Stufe a') erhaltene Suspension durch Zugabe von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden auf pH- Werte im Bereich von 3 bis 14 einstellt und nach bekannten Methoden die erhaltenen Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-enthaltenden Ionenaustauscher isoliert.

Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltige Carboxylgruppen-tragende Ionenaustauscher erhältlich durch in Kontakt bringen

a') eines aminomethylierten, vernetzten Polystyrol Perlpolymerisates in wässriger Suspension in wässriger Suspension mit Eisen (III) Salzen und mit Chloressigsäure

b) Zugabe von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden zu der aus Stufe a') erhaltene Suspension und Einstellen eines pH-Wertes im Bereich von 3 bis 14 sowie Isolierung der erhaltenen Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-enthaltenden Ionenaustauscher nach bekannten Methoden.

Verwendung dieser Eisenoxid/Eisenoxihydroxid-haltigen Ionenaustauscher zur Adsorption von Schwermetallen, bevorzugt Arsen, Kobalt, Nickel, Blei, Zink, Cadmium, Kupfer.

Vorrichtungen, bevorzugt Filtrationseinheiten, enthaltend dieses Eisenoxid/Eisenoxihydroxidhaltige Ionenaustauscher zur Entfernung von Schwermetallen, bevorzugt Arsen, aus wässrigen Medien oder Gasen.

Verwendung der Vorrichtungen in der Sanitär- und Trinkwasserversorgung

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 9225298	A	02-09-1997	KEINE		
JP 61187931	A	21-08-1986	JP	1757004 C	23-04-1993
			JP	4045213 B	24-07-1992
WO 9950182	A	07-10-1999	AU	743349 B2	24-01-2002
			AU	3429399 A	18-10-1999
			BR	9909332 A	12-12-2000
			CA	2327087 A1	07-10-1999
			CN	1303353 T	11-07-2001
			CZ	20003435 A3	14-11-2001
			EP	1070019 A1	24-01-2001
			WO	9950182 A1	07-10-1999
			HU	0102208 A2	28-10-2001
			JP	2002509801 T	02-04-2002
			RU	2225251 C2	10-03-2004
			SK	14642000 A3	09-04-2001
			US	6599429 B1	29-07-2003
			ZA	200005116 A	02-01-2002